

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2004/014817 A1

not Sk

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C04B 35/593,  
35/486, F16C 33/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008143

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Juli 2003 (24.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 35 965.2 6. August 2002 (06.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): H.C. STARCK CERAMICS GMBH & CO.  
KG [DE/DE]; Lorenz-Hutschenreuther-Str. 81, 95100  
Selb (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WÖTTING, Ger-  
hard [DE/DE]; Schulstr. 16, 96450 Coburg (DE).  
CASPER, Bernhard [DE/DE]; Wennerode 16, 38690  
Vienenburg (DE). HENNICKE, Jürgen [DE/DE]; Gus-  
tav-Freytag-Weg 16, 96472 Rödental (DE). THOMA,  
Hans-Jürgen [DE/DE]; Breitenbaumacker 2, 96472  
Rödental (DE). FRASSEK, Lutz [DE/DE]; Emstadter Str.  
15, 96472 Rödental (DE).

(74) Anwalt: PETERS, Frank; Bayer AG, Bayer Chemicals,  
51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,

KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HIGHLY SHOCK-RESISTANT CERAMIC MATERIAL

(54) Bezeichnung: KERAMISCHER WERKSTOFF HOHER STOSSFESTIGKEIT

(57) Abstract: A highly shock-resistant ceramic material, especially based on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  or  $\text{ZrO}_2$ , having a hardness HV10 of a maximum of 15.5 GPa and an E module at room temperature of less than 330 GPa. The material contains 0.2 - 5 wt. % carbon particles having a maximum particle size of 5  $\mu\text{m}$ . The invention also relates to a method for the production of a ceramic material and the use thereof, especially as roller bodies in bearings.

(57) Zusammenfassung: Keramischer Werkstoff hoher Stoßfestigkeit, insbesondere auf Basis von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder  $\text{ZrO}_2$ , mit einer Härte HV10 von maximal 15,5 GPa und einem E-Modul bei Raumtemperatur von kleiner 330 GPa, wobei der Werkstoff 0,2 bis 5 Gew.-% Kohlenstoffpartikel enthält, die eine maximale Partikelgröße von 5  $\mu\text{m}$  aufweisen, ein Verfahren zur Herstellung des keramischen Werkstoffs und dessen Verwendung, insbesondere als Wälzkörper in Lagern.

CF 1 10

WO 2004/014817 A1

### Keramischer Werkstoff hoher Stoßfestigkeit

5 Keramische Werkstoffe finden zunehmend Einsatz in allen Bereichen der Technik, bei denen konventionelle Werkstoffe an Leistungsgrenzen stoßen. Dies trifft auch auf den Bereich der Lagertechnik zu, wobei insbesondere bei Wälzlager Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )-Wälzkörper eine Vielzahl von Vorteilen gegenüber metallischen Wälzkörpern aufweisen. Auch Zirkondioxid ( $\text{ZrO}_2$ )-Wälzkörper sind von Interesse, da  $\text{ZrO}_2$  eine Wärmedehnung ähnlich wie Wälzlagerstähle aufweist und es dadurch zu  
10 keinen konstruktiven Auslegungsproblemen bei höheren Temperaturen kommt.

Ein Problem bezüglich dieser Wälzkörper besteht darin, dass deren Stoßfestigkeit (Impact Strength) begrenzt ist und es somit bei der Herstellung oder bei der Anwendung der hochpräzisen Lagerkomponenten, insbesondere von Lagerkugeln, zu  
15 Schädigungen kommen kann, wie sie z.B. von Hadfield in „Failure of Silicon Nitride Rolling Elements with Ring Crack Defekts in: Ceramics International 24 (1998), 379-386“ sowie von Cundill in „Impact Resistance of Silicon Nitride Balls, in: Proc. 6<sup>th</sup> Int. Symp. on Ceramic Materials and Components for Engines, Arika, Japan, 1997, 556-561“ beschrieben werden. Dabei bilden sich sichelförmige Oberflächenrisse, sogenannte C-Risse, aus, die im weiteren Einsatz unter Last wachsen und zu  
20 Abplatzern führen können mit der Folge massiver Lagerschädigungen. Derartige Defekte sind naturgemäß unerwünscht.

Dichtes, weitgehend poren- und defektfreies Siliciumnitrid zeichnet sich aufgrund  
25 der Kombination günstiger mechanischer Eigenschaften im Vergleich zu sonstigen keramischen Werkstoffen durch eine vergleichsweise hohe Stoßfestigkeit aus. Wie jedoch Hadfield und Cundill zeigen, sind auch in kommerziell verfügbaren, u.a. durch heißisostatisches Pressen hergestellten Siliciumnitrid-Varianten C-Risse zu finden, die bei Belastung zur Rissbildung und damit zum frühzeitigen Versagen  
30 führen können, was die Empfindlichkeit hinsichtlich derartiger Schädigungen verdeutlicht.

Die Ursache für derartige Schädigungen sind im Bereich der Kontaktmechanik angesiedelt, indem steife Körper, d.h. Materialien im Bereich ihres linearelastischen Verhaltens, aufeinander einen so hohen Druck ausüben, dass es zur Ausbildung dieser oberflächlichen C-Risse und im folgenden zur Ausbildung konusförmiger Defekte kommt, die sich tiefer in das Material hinein ausbreiten.

Die Grundgleichungen der Kontaktmechanik wurden von Hertz eingeführt und sind in vielen Lehrbüchern dokumentiert.

Im Kontaktbereich zweier sphärischer Körper gilt unter der Voraussetzung des linearelastischen Verhaltens beider Körper für die größte Flächenpressung  $q_0$ :

$$q_0 = 3/2 P / (2 \pi a)$$

mit der Druckkraft  $P$  und dem Radius  $a$  der Berührfläche. Der Radius  $a$  der Berührfläche ist von den Radien  $R_1$  und  $R_2$  beider Körper sowie den elastischen Eigenschaften Elastizitäts-Modul  $E$  und der aus der Festigkeitslehre bekannten Poissonzahl  $\mu$  des Werkstoffs beider Körper abhängig.

Während die maximale Flächenpressung bzw. Druckspannung  $q_0$  in der Mitte der Berührfläche auftritt, so entsteht die maximale Zugspannung  $\sigma_r$ , die für das Versagen spröder Werkstoffe maßgeblich ist, am Rand der Kontaktfläche und beträgt

$$\sigma_r = (1 - 2 \mu) q_0 / 3$$

Eine Schädigung der Körper im Kontakt tritt dann auf, wenn die Zugspannungen die Zugfestigkeit des Materials überschreiten.

Die Höhe der ertragbaren Flächenpressung wird dabei von einer Vielzahl von Werkstoff- und Gefügekennwerten bestimmt, wie Zug- und Scher-Festigkeit, Zähigkeit,

Elastizitäts- und Scher-Modul, Defektanzahl und -größe, wobei diese z.T. voneinander abhängigen Werkstoff- und auch Technologie-spezifischen Kennwerte keinen direkten Schluss auf die bevorzugte Beschaffenheit eines stoßfesten Werkstoffes erlauben.

5

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, keramische Werkstoffe mit möglichst hoher Stoßfestigkeit zur Verfügung zu stellen.

10

Zur Ermittlung der Stoßfestigkeit wird dabei ein einfaches, aber industriell etabliertes Prüfverfahren zur Ermittlung der Kerbschlagfestigkeit in leicht modifizierter Form angewandt:

15

Eingesetzt wird dabei ein Pendelschlagwerk von z. B. Fa. Zwick mit einer effektiven Pendellänge von  $l = 156 \text{ mm}$  und einer Masse des Schlaghammers von  $m = 360 \text{ g}$ .

20

Das Pendelschlagwerk ist schematisch in Figur 1 wiedergegeben. In einer Senkung im Hammer, der sogenannten Kugelaufnahme (1) wird mit einem Gegenstück eine Kugel (2) mit z.B. einem Durchmesser  $D$  von  $12,7 \text{ mm}$  in Lagerqualität nach DIN 5401 von mindestens G25 oder besser fixiert. Eine gleich große, identische Kugel (3) bezüglich Werkstoff und Bearbeitungsqualität ist ebenfalls auf die gleiche Art im Widerlager (4) des Pendelschlagwerkes positioniert. Die zu prüfenden Kugeln werden vor dem Einbau durch eine Farbeindringprüfung bezüglich bereits vorhandener Defekte untersucht. Nur nach diesem Verfahren als defektfrei bewertete Kugeln werden für die Untersuchung herangezogen. Durch Veränderung des Auslenkwinkels  $\alpha$  kann die Schlaggeschwindigkeit und damit die Stoßenergie variiert werden. An den beiden Kugeln wird nach jedem Schlagversuch die Position der möglichen Schadensstelle markiert, die Kugeln anschließend um  $90^\circ$  gedreht und ein neuer Versuch bei gleichem Auslenkwinkel  $\alpha$  durchgeführt. Auf diese Weise werden pro Kugel 6, d.h. insgesamt 12 mögliche Fehlstellen erzeugt. Nach dem Versuch wird die Anzahl der Fehlstellen auf den Kugeln durch eine Farbeindringprüfung ermittelt. In gleicher Weise können hochpräzise Wälzlager-Rollen oder -Nadeln geprüft werden.

30

Bei dem von Cundill verwendeten Verfahren zur Bestimmung der Stoßfestigkeit mittels des freien Falls einer Kugel und Aufpralls der Kugel auf eine zweite Kugel berechnet sich die kritische Stoßenergie  $W_c$ , die zur ersten Bildung von C-Rissen führt, aus der Fallhöhe  $h_c$ , der Masse der Kugel  $m_k$  und der Erdbeschleunigung  $g$  nach

$$W_c = m_k g h_c = 32 E a_c^5 / 15 R^2$$

Hierbei ist  $a_c$  der kritische Radius der Berührfläche,  $R$  der Kugelradius in mm und  $E$  der Elastizitätsmodul in GPa.

Bei dem oben beschriebenen Pendelschlagwerk ist die Stoßenergie  $W$  vom Auslenkwinkel  $\alpha$  sowie der Masse  $m_a$  des Schlagarms und der Pendellänge  $l$  abhängig:

$$W = g (1 - \cos \alpha) m_a l.$$

Masse  $m_a$  und Pendellänge  $l$  können zusammengefasst werden zu einer Gerätekonstante  $K$ . Diese beträgt für die verwendete Schlagapparatur (Masse = 360g, Pendellänge = 156 mm) bei dem beschriebenen Aufbau (unter Vernachlässigung der relativ geringen Kugelmasse):

$$K = 0,0562 \text{ kg m.}$$

Damit gilt für den kritischen Auslenkungswinkel  $\alpha_c$ , bei dem die Stoßenergie den kritischen Wert  $W_c$  erreicht:

$$\cos \alpha_c = 1 - (32 E a_c^5 / 15 R^2 g K).$$

Damit kann dieser Versuch dahingehend ausgewertet werden, den kritischen Auslenkungswinkel  $\alpha_c$  und daraus die kritische Stoßenergie  $W_c$  zu bestimmen, die die Stoßfestigkeit des Kugelmaterials charakterisiert.

5 Es ist ratsam, für Vergleichstests nur eine konstante Kugelgröße einzusetzen, wobei der Durchmesser  $\geq 6$  mm sein sollte. Als Obergrenze für den sinnvollen Einsatz dieser Prüfung wird ein Kugeldurchmesser von 15 mm festgelegt.

10 In Vorversuchen zeigte sich, dass ein Auslenkwinkel  $\alpha = 40^\circ$  einer Stoßenergie entspricht, die eine Differenzierung der Stoßfestigkeit verschiedener Kugelmateriale ermöglicht. Die Tests wurden jeweils mit 6 Stößen ausgeführt und die Kugeln bezüglich der Anzahl von Schädigungen untersucht. Es handelt sich also um einen reinen Vergleichstest, wobei 12 Schädigungen (6 pro Kugel) einer 100 %-Schädigung entsprechen.

15 Auf diese Art und Weise wurden verschiedenste Kugelmateriale getestet, deren Zusammensetzung und technologischen Kennwerte stark variierten. Die Werkstoffcharakteristika und Testergebnisse der Materialien der Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

20 Die in Tabelle 1 aufgeführten Werkstoffcharakteristika und -eigenschaften werden, sofern nicht anders angegeben, wie folgt ermittelt:

- Sinterdichte:

25 Sie wird bestimmt durch Auftriebsmessung in  $H_2O$  nach dem Prinzip von Archimedes.

- Relative theoretische Dichte:

30 Dies ist ein Rechenwert, basierend auf den Dichten der Einzelkomponenten unter Berücksichtigung des Sauerstoffgehalts von  $Si_3N_4$ - oder  $SiC$ -Pulvern, der als sich auf den  $Si_3N_4$ - (oder  $SiC$ -)Teilchen befindliches  $SiO_2$  angenommen wird mit einer Dichte von  $2,33 \text{ g/cm}^3$ .

Die Berechnung erfolgt nach:

- $\text{SiO}_2$ -Konzentration im Ausgangsansatz ( $c\text{-SiO}_2$ ):

$$c\text{-SiO}_2 = \left[ \frac{100 - (c\text{-Shm} + c\text{-Zus})}{100} \right] \cdot (c\text{-O/SN}) \cdot 1,88 \quad [\text{Gew.}\%]$$

5

mit:  $c\text{-Shm}$  = Sinterhilfsmittel-Konzentration, Gew.-%  
 $c\text{-Zus}$  = Konzentration an Zusätzen, Gew.-%  
 $c\text{-O/SN}$  = Sauerstoffgehalt des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulvers, Gew.-%  
 $1,88$  = Umrechnungsfaktor Sauerstoff /  $\text{SiO}_2$

10

- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Konzentration im Ausgangsansatz ( $c\text{-SN}$ ):

$$c\text{-SN} = 100 - (c\text{-Shm} + c\text{-Zus} + c\text{-SiO}_2) \quad [\text{Gew.}\%]$$

15

- Theoretische Dichte des z.B. SN-Werkstoffes ( $\rho\text{-th}$ ):

$$\rho\text{-th} = \frac{100}{\frac{c\text{-SN}}{\rho\text{-SN}} + \frac{c\text{-SiO}_2}{\rho\text{-SiO}_2} + \sum \left[ \frac{c\text{-Shm (i)}}{\rho\text{-Shm (i)}} \right] + \sum \left[ \frac{c\text{-Zus (i)}}{\rho\text{-Zus (i)}} \right]} \quad [\text{Gew.}\%]$$

20

$\rho\text{-SN}$ ,  $\rho\text{-SiO}_2$ ,  $\rho\text{-Shm}$ ,  $\rho\text{-Zus}$ : Reindichte der jeweiligen Substanz in  $\text{g/cm}^3$

- Werkstoffdichte in Prozent der theoretischen Dichte:

25

Hierzu wird an den durch Sintern oder heißisostatisches Pressen (HIPen) verdichteten Teilen die tatsächliche Dichte  $\rho\text{-w}$  nach dem bekannten Wasserauftriebsverfahren (Archimedes) ermittelt (in  $\text{g/cm}^3$ ) und dieser Wert in Bezug gesetzt zur theoretischen Dichte  $\rho\text{-th}$ :

$$\rho\text{-w/th} = \frac{\rho\text{-w}}{\rho\text{-th}} \cdot 100 \quad [\%]$$

30

- C-Gehalt:

Dieser wird bestimmt mit einem Analysenautomaten, z. B. CSA 2003, Fa. Leybold-Heraeus nach dem Oxidationsverfahren. Hierbei wird der Kohlenstoff bei 1800°C zu CO<sub>2</sub> oxidiert, dessen Konzentration über Infrarot-Absorption ermittelt wird und eine Berechnung des C-Gehaltes der Probe ermöglicht. Das Verfahren gestattet auch eine Unterscheidung nach freiem und gebundenem Kohlenstoff.

- Raumtemperatur-Biegefestigkeit (RT-BF):

Die Ausführung erfolgt nach DIN EN 843-1 in 4-Punkt-Biegung mit Stützabstand 40/20 mm an entsprechenden normgemäßen Prüfkörpern, die separat aus dem identischen Ausgangsmaterial wie die Prüfkugeln hergestellt werden und die gleichen thermischen Verdichtungszyklen durchlaufen haben. Die Mindestanzahl zu prüfender Biegefestigkeitsproben wird mit 8 festgelegt. Bei den in Tabelle 1 angegebenen Werten für Vergleichskugeln handelt es sich um Prospektwerte.

- Härte:

Diese wird an polierten Anschliffen nach DIN EN 843-4 unter Verwendung eines Kleinlast-Härteprüfers und einer Last von 10 kp (HV10) ermittelt.

- Bruchzähigkeit  $K_{IC}$ :

Generell wird diese nach dem in einem weltweiten Vergleichsversuch als am zuverlässigsten eingestuften SEVNB-Verfahren bestimmt, beschrieben in „J. Kübler: Fracture Toughness of Ceramics using SEVNB Method: Round Robin“; VAMAS Report Nr. 37 (ISSN 1016-2186). Da jedoch aus den zu bewertenden Wälzlagerkomponenten im Allgemeinen keine entsprechenden Prüfkörper präpariert werden können, erfolgt hier die Ermittlung eines Vergleichs- $K_{IC}$ -Wertes über die Bestimmung der Risslänge der Vickers-Härteindrücke. Die Auswertung erfolgt nach dem Verfahren von Nijhara, beschrieben in Munz, D., „Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe“,



Springer Verlag, Berlin 1989. Voraussetzung ist allerdings, dass E-Modul und Härte bekannt sind.

Elastische Konstanten: E-Modul, G-Modul, Poisson-Zahl  $\mu$ :

5 Die elastischen Konstanten werden nach der RUS-Methode (Resonant Ultrasound Spectroscopy) direkt an Kugeln bestimmt. Bei dem verwendeten Verfahren wird die zu untersuchende Kugel durch einen Schwingungsgeber in Schwingung versetzt. Die Schwingungsamplitude wird gleichzeitig gemessen. Durch Variation der Anregungsfrequenz des Schwingungsgebers, typischerweise im Frequenzbereich 100 kHz bis 2 GHz können die Resonanzfrequenzen der Kugel bestimmt werden. Die Auswertung erfolgt nach dem in „Resonant Ultrasound Spectroscopic Techniques for Measurement of the Elastic Moduli of Solids“, A. Migliori, J. L. Sarrao, William M. Visscher, T. M. Bell, Ming Lei, Z. Fisk, and R. G. Leisure, Physica B 1, 183 (1993),  
10 beschriebenen Verfahren.

Defekte:

Diese werden bevorzugt an den Prüfobjekten, d.h. den endbearbeiteten hochpräzisen Kugeln ermittelt. Zu Defekten zählen offene Risse, geschlossene C-Risse, desweiteren Poren und Lunker, metallische oder sonstige  
20 Einschlüsse und Heterogenitäten sowie diffuse optische Heterogenitäten, die sich bei exakten Analysen als Ansammlung von Mikroporosität erweisen und bei  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Werkstoffen häufig als „Wolken“ oder „Spots“ bezeichnet werden. Als Grenzgröße, die der Defekt in seiner größten Abmessung nicht überschreiten darf, werden 50  $\mu\text{m}$  festgelegt. Die Prüfung erfolgt visuell auf der  
25 gesamten Kugeloberfläche mit Hilfe einer Lupe mit 50-facher Vergrößerung und geeigneter Beleuchtung, gegebenenfalls nach Tränkung mit einer fluoreszierenden Flüssigkeit und UV-Beleuchtung.

30 Verschiedenste Werkstoffvarianten wurden bezüglich der genannten Kriterien nach den beschriebenen Verfahren charakterisiert und anhand von hochpräzisen Kugeln

der Durchmesser  $\geq 6$  bis  $\leq 15$  mm mit einer Genauigkeitsklasse G5 bis G25 bezüglich der Stoßfestigkeit mittels des oben beschriebenen Schlagtestes bewertet. Als Bewertungskriterium wird eine Schädigung der Prüfobjekte von weniger als 50 %, d. h. maximal 5 von 12 möglichen Schädigungen beim beschriebenen Schlagtest mit der Pendelschlagapparatur und einem Auslenkwinkel  $\alpha = 40^\circ$  gewählt. Wie Tests zur Festlegung der Prüfbedingungen zeigten, führen diese Bedingungen (Pendellänge  $l = 156$  mm, Masse des Schlaghammers  $m = 360$  g, Auslenkwinkel  $\alpha = 40^\circ$ ) zu einer deutlichen Differenzierung bezüglich der Stoßfestigkeit verschiedener Werkstoff- und Wälzkörperqualitäten von 0 – 100 % Schädigung. Eine Forderung bzw. ein Beurteilungskriterium von 0 % Schädigung ist zwar praxisrelevant, würde jedoch bei der Prüfung zu Unsicherheiten dahingehend führen, ob die Prüfung im Bereich der maximalen Stoßfestigkeit der Prüfobjekte erfolgt.

Es wurde nun gefunden, dass keramische Werkstoffe, die fein verteilte Kohlenstoffpartikel und spezifische mechanische und elastische Eigenschaften aufweisen, eine besonders hohe Stoßfestigkeit aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein keramischer Werkstoff, der eine Härte HV10 von maximal 15,5 GPa und einen E-Modul bei Raumtemperatur von kleiner 330 GPa aufweist und 0,2 bis 5 Gew.-% Kohlenstoffpartikel enthält, wobei die Kohlenstoffpartikel eine maximale Partikelgröße von 5  $\mu\text{m}$  aufweisen.

Die Größe der eingelagerten Kohlenstoff-Partikel wird an einem polierten Anschliff mittels Lichtmikroskop bei 500-facher Vergrößerung direkt oder anhand von Aufnahmen durch Vermessen bestimmt. Bevorzugt wird ein geeignetes elektronisches Bildverarbeitungssystem eingesetzt. Nach einer Kontrastmodifikation eines abgespeicherten digitalisierten Bildes erfolgt eine Auswertung der mittleren und maximalen C-Partikelgröße z.B. mit der Software „Image C. Micro“ der Firma Imtronic GmbH, Berlin. Um einen statisch abgesicherten Meßwert zu erhalten wird als Kriterium nur die maximale C-Partikelgröße herangezogen, wobei mindestens 1000 C-Partikel vermessen werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe weisen eine verbesserte Stoßfestigkeit auf. Beispielsweise werden Kugeln aus einem erfindungsgemäßen Werkstoff auf Basis von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  im oben beschriebenen Schlagtest unter Einsatz einer Pendelschlag-  
5 apparatur und einem Auslenkwinkel  $\alpha = 40^\circ$  zu weniger als 50 % geschädigt, d.h. es treten maximal 5 von 12 möglichen Schädigungen auf, sofern die Kugeln vor dem Schlagtest so endbearbeitet werden, dass ihr Bearbeitungszustand mindestens den Kriterien der Genauigkeitsklasse G25 entspricht. Dass sich die Stoßfestigkeit durch Gegenwart von Kohlenstoffpartikeln im keramischen Werkstoff verbessern lässt, war  
10 nicht vorauszusehen. Vielmehr hätte erwartet werden müssen, dass sich die mechanischen Eigenschaften eines keramischen Werkstoffs verschlechtern, wenn dieser mit freiem Kohlenstoff verunreinigt ist. Auch die Tatsache, dass Werkstoffe mit geringer Härte eine besonders hohe Stoßfestigkeit aufweisen überrascht.

15 Der Gehalt an Kohlenstoffpartikeln beträgt vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.-%.

Es ist vorteilhaft, dass die Dichte des keramischen Werkstoffs mindestens 98,5 % der theoretischen Dichte entspricht.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform zeichnet sich der keramische Werkstoff durch eine RT-Biegefestigkeit von mindestens 750 MPa, eine Bruchzähigkeit ( $K_{IC}$ ) von mindestens  $5,5 \text{ MPa m}^{1/2}$  und einen Querkontraktions-Kennwert (Poisson-Zahl) bei  $25^\circ\text{C}$  von  $\leq 0,3$  aus, wobei die Biegefestigkeit an werkstoffseitig identischen Prüf-  
körpern und nicht an Wälzkörpern aus dem erfindungsgemäßen Werkstoff direkt  
25 bestimmt wird.

Makroskopische Defekte wie offene Risse, geschlossene C-Risse, Poren und Lunker, metallische oder sonstige Einschlüsse oder diffuse optische Heterogenitäten, die sich bei exakten Analysen als Ansammlung von Mikroporosität erweisen und bei  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -  
30 Werkstoffen häufig als „Wolken“ oder „Spots“ bezeichnet werden, wirken sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften eines Werkstoffs aus. An derartigen

Defekten setzt im Schlagtest gemäß den spezifizierten Kriterien sofort eine Schädigung in Form der Ausbildung der kritischen C-Risse ein. Daher weisen die erfindungsgemäßen keramischen Werkstoffe vorzugsweise keine auf einer polierten Kugeloberfläche visuell, unter Zuhilfenahme geeigneter fluoreszierender Eindringtinten und entsprechender Beleuchtungen detektierbare makroskopische Defekte, wie  
5 beispielsweise offene Risse, C-Risse, Poren, Lunker und Einschlüsse jedweder Art, einer maximalen Ausdehnung  $> 20 \mu\text{m}$  und keine diffusen optischen Heterogenitäten von  $\geq 50 \mu\text{m}$  maximaler Ausdehnung auf. Das Auftreten unerwünschter makroskopische Defekte und/oder optischer Heterogenitäten hängt im Wesentlichen von den  
10 Prozessbedingungen bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Werkstoffe ab. Das weiter unten beschriebene Verfahren zur Herstellung dieser Werkstoffe gewährleistet, dass keine makroskopischen Defekte einer Ausdehnung  $> 20 \mu\text{m}$  und keine diffusen optischen Heterogenitäten von  $\geq 50 \mu\text{m}$  maximaler Ausdehnung auftreten.

15 Bei den erfindungsgemäßen keramischen Werkstoffen handelt es sich vorzugsweise um einen Werkstoff auf Basis von Siliciumnitrid oder Zirkondioxid, besonders bevorzugt um einen Werkstoff auf Basis von Siliciumnitrid, insbesondere bevorzugt auf Basis von  $\beta$ -Siliciumnitrid.  $\alpha$ -SiAlON- und/oder SiC-Phasen erhöhen die Härte und/oder den E-Modul keramischer Werkstoffe. Die erfindungsgemäßen Werkstoffe  
20 enthalten diese Phasen daher vorzugsweise nicht in einer Menge von größer 35 Vol.-%.

Ein erfindungsgemäßer Werkstoff auf Basis von Siliciumnitrid kann zusätzlich Carbid-, Nitrid-, Carbonitrid-, Borid- und/oder Silicid-Verbindungen der Elemente  
25 der Gruppen IVB (Ti, Zr, Hf), VB (V, Nb, Ta) und VIB (Cr, Mo, W) des Periodensystems und des Siliciums und/oder des Eisens aufweisen, wobei deren maximale Größe  $10 \mu\text{m}$  nicht übersteigen darf und deren maximale Konzentration  $< 50 \text{ Vol.-%}$  beträgt. Größere Partikel und/oder deren Anwesenheit in höheren Konzentrationen würden sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirken. Diese Werkstoffkennwerte werden an keramografischen Anschliffen nach dem Fachmann  
30 bekannten Verfahren ermittelt, indem mittels Raster-Elektronenmikroskop an einem

polierten Anschliff bei 3000-facher Vergrößerung direkt oder anhand von Aufnahmen die Größe und der Anteil derartiger Partikel durch Vermessen bestimmt wird. Ein geeignetes manuelles Verfahren hierfür ist das dem Fachmann bekannte Schnittlängen-Verfahren (Lineal Intercept Method). Alternativ kann auch ein  
5 geeignetes elektronisches Bildverarbeitungssystem eingesetzt werden. Durch den Zusatz der genannten feindispersen Carbid-, Nitrid-, Carbonitrid-, Borid- und/oder Silicidverbindungen lässt sich eine besonders günstige Gefügebeschaffenheit realisieren. Diese Verbindungen bleiben während der Herstellung des Werkstoffes weitestgehend als diskrete Partikel erhalten, wodurch beispielsweise das  
10 Kornwachstum einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Hauptphase gezielt beeinflusst werden kann. Damit diese Partikel nicht als Versagensausgänge bei der Festigkeitsprüfung oder im Einsatz entsprechender Wälzkörper wirken, darf ihre maximale Größe  $10\text{ }\mu\text{m}$  nicht überschreiten. Da diese Phasen gegenüber  $\text{Si}_3\text{N}_4$  jedoch überwiegend einen höheren E-Modul aufweisen, muss ihre Konzentration mit diesem Werkstoffcharakteristikum  
15 abgestimmt werden. In speziellen Fällen kann die Konzentration bis 50 Vol.-% betragen und trotzdem der erfindungsgemäße niedrige E-Modul des Werkstoffes erreicht werden.

Zusätzlich müssen Sinterhilfsmittel vorhanden sein. Als Sinterhilfsmittel sind  
20 prinzipiell all jene Verbindungen und Verbindungskombinationen möglich, die die spezifizierten Gefügemerkmale und Werkstoffeigenschaften zu erzielen gestatten. Diese umfassen Oxide der Gruppen IIA (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), IIIB (Sc, Y, La,) inklusive der Seltenen Erden und IVB (Ti, Zr, Hf) des Periodensystems der Elemente, sowie  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder AlN und  $\text{SiO}_2$ , wobei letzteres simultan über  
25 ein  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Rohstoffpulver eingebracht aber auch gezielt zugesetzt werden kann.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Werkstoffe eine Kombination der als bevorzugt beschriebenen Gefügemerkmale und Werkstoffeigenschaften auf.

30 Auf eine generelle Spezifizierung der Gefügebeschaffenheit bezüglich Korngröße, Kornform, mineralogischer Phasenbestand etc. kann verzichtet werden, da sich diese

Parameter in den spezifizierten, erfindungsgemäßen Werkstoffeigenschaften widerspiegeln. Als diesbezüglich wichtig sind einerseits das Volumenverhältnis der diskreten, kristallinen Hauptphasen zu der sich aus den Sinteradditiven bildenden kontinuierlichen amorphen oder teilkristallinen Korngrenzphase, andererseits die  
5 mittlere Korngröße, die maximale Korngröße und die Kornform der kristallinen Hauptphasen zu bewerten. Bezüglich letzterem sind für Siliciumnitrid-basierende Werkstoffe stäbchenförmige Körner mit maximalen Dicken  $< 2 \mu\text{m}$  und maximalen Längen  $< 10 \mu\text{m}$  als günstig bekannt und nach dem Fachmann bekannten Maßnahmen einzustellen.

10 Aus den Ergebnissen der durchgeführten Versuche ergibt sich die folgende Werkstoff-bezogene Interpretation für die Forderungen an einen bezüglich der Stoßfestigkeit verbesserten keramischen Werkstoff, wobei es sich hierbei um den Versuch einer Erläuterung handelt durch den der erfindungsgemäße Gedanke nicht  
15 eingeschränkt wird:

Von bestimmender Bedeutung ist der Wert des Elastizitäts-Moduls (E-Modul) und der Härte des Werkstoffs. Auch der Größe der Poisson-Zahl, zusammen mit der Dichte des Werkstoffes kommt Bedeutung zu. Den Ergebnissen zufolge sollte der E-  
20 Modul möglichst gering sein, was bei einem vorgegebenen Werkstoff nur in Grenzen beeinflussbar ist, ohne dass sich weitere Werkstoffkennwerte in unerwünscht hohem Maße verändern. So kann diese Beeinflussung nur in sehr begrenztem Umfang über die Dichte bzw. Restporosität erfolgen, da sich dadurch die Festigkeit, Zähigkeit und Härte stark vermindern. Eine theoretische Dichte von  $\geq 98 \%$  ist zum Erreichen der  
25 Werkstoffkennwerte vorteilhaft. Als eine Möglichkeit der E-Modul-Reduktion erweist sich jedoch das Composite-Prinzip mehrphasiger Werkstoffe in der Kombination von Phasen mit höheren und geringeren E-Moduli. Dies ist beispielsweise bei Werkstoffen auf Basis von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  über die Art und Menge der für das Sintern notwendigen Sekundärphase möglich, die sich aus der Reaktion der gezielt zuge-  
30 setzten Sinterhilfsmittel und dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Rohstoffpulvers ausbildet und im verdichteten Material als amorphe oder teilkristalline Korngrenzphase ver-

bleibt. Die Versuche zeigen, dass diese Phasen vorzugsweise in einer Konzentration von > 10 Vol.-% vorliegen sollten, um einen signifikanten Effekt auf den E-Modul eines Werkstoffes mit einer theoretischen Dichte von 98 % auszuüben.

5 In gleicher Weise wirken feine Kohlenstoffpartikel (C-Partikel) im Gefüge des Werkstoffes, die, wie beschrieben wird, über eine gezielte erfindungsgemäße Führung des Herstellungsprozesses erzeugt werden können. Diese C-Partikel dürfen jedoch keine Größe über 5 µm erreichen und nur in einer Konzentration von maximal 5 Gew.-%  
10 vorliegen, um die mechanischen Werkstoffeigenschaften nicht in unerwünscht hohem Maße negativ zu beeinflussen. Aufgrund des hohen E-Modul-Unterschieds zum Matrixmaterial scheinen diese C-Partikel einen starken Stoßimpuls-dämpfenden Effekt auszuüben.

15 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Werkstoffen, insbesondere Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Werkstoffen mit verbesserter Stoßfestigkeit, wobei die Rohstoffe nassgemahlen und mit organischen Zusätzen versehen werden und anschließend einer Trocknung und Granulierung, einer Formgebung, einem Ausheizen von organischen Zusätzen und einem Sinter-Prozess, vorzugsweise einem Gasdruck-unterstützten Sintern unterzogen werden, wobei die  
20 Bedingungen so gewählt werden, dass es zur Ausscheidung von Kohlenstoffpartikeln kommt und keine makroskopischen Defekte größer als 20 µm und/oder optischen Heterogenitäten größer als 50 µm gebildet werden.

25 Zur Vermeidung der Bildung makroskopischer Defekte größer als 20 µm und/oder optischer Heterogenitäten größer als 50 µm wird vorzugsweise so vorgegangen, dass die beim Nassmahlen entstehende Suspension mittels eines Magnetabscheiders von metallischen Verunreinigungen befreit und über ein Feinsieb/Feinfilter mit maximaler Sieböffnung/Filterporengröße von 50 µm abgesiebt wird.

30 Die Rohstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Werkstoffe, beispielsweise Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oder ZrO<sub>2</sub>, werden bevorzugt als Schlicker auf Basis organischer Lösungs-

mittel wie Alkohole, Aceton etc. kontaminationsarm gemahlen, déagglomeriert und homogenisiert. Auch eine wässrige Aufbereitung, gegebenenfalls unter Einsatz geeigneter Dispergierhilfsmittel zur Erhöhung des Feststoffgehalts des Schlickers, ist möglich. Voraussetzung hierfür ist, dass keine hydrolysegefährdeten Rohstoffe eingesetzt werden und stoffliche als auch verfahrenstechnische Vorkehrungen getroffen werden, dass bei der Granulation zur Überführung der aufbereiteten Schlicker in ein freifließendes, pressfähiges Granulat keine zu harten Bestandteile gebildet werden, die bei der Formgebung erhalten bleiben und im gesinterten bzw. durch heißisostatisches Pressen verdichteten Werkstoff zu unerwünschten Defekten führen.

Für die Aufbereitung werden bevorzugt arteigen ausgekleidete und mit arteigenen Mahlkugeln betriebene Rührwerks-Kugelmöhlen eingesetzt.

Vorzugsweise wird in den äußeren Kreislauf dieser im Durchlauf betriebenen Möhlen ein Magnetabscheider eingesetzt, um metallische Verunreinigungen zu entfernen.

Die Mahlbedingungen werden vorteilhaft so gewählt, dass die Teilchengrößenanalyse des aufbereiteten Schlickers, bestimmt nach bekannten Verfahren, wie z.B. (Laser-)Licht-Streuung, realisiert in kommerziell erhältlichen Messgeräten, einen d-90-Kennwert von  $< 1 \mu\text{m}$  ergibt, d.h. 90 % der Teilchen sind  $< 1 \mu\text{m}$ . Hochqualitative, feindisperse Rohstoffe weisen solche Werte bereits im Einsatzzustand auf, so dass im wesentlichen nur noch eine Deagglomeration und Homogenisierung ausgeführt werden muss. Hierfür hat sich beim beschriebenen Aufbereitungsverfahren eine Möhlenverweildauer pro Kilogramm Ausgangsmischung von mindestens 30 Minuten bewährt. Beim Einsatz gröberer Ausgangsstoffe muss diese Möhlenverweildauer entsprechend gesteigert werden, um einen d-90 Kennwert  $< 1 \mu\text{m}$  zu erreichen. Um gegebenenfalls trotzdem vorhandene Grobanteile, die zu Defekten im verdichteten Material führen können, zuverlässig zu eliminieren, hat sich eine Feinfilterung des Schlickers nach der Mahlung über ein Feinfilter oder Sieb



von maximal 50 µm Poren- oder Sieböffnungsgröße als vorteilhaft erwiesen und wird daher vorzugsweise durchgeführt.

5 Vor der Überführung der gemäß obigem aufbereiteten Schlicker in ein freifließendes, pressfähiges Granulat werden dem Schlicker geeignete organische Zusätze als Kohlenstoff-haltige Press- und Plastifizierungs-Hilfsmittel zugesetzt, wie sie in der Keramik üblich sind, z.B. bei wasserbasierten Schlickern lösliche Polyvinylalkohole und -acetate, Polyglycolé, höhere Fettsäuren, Acrylate etc., bei lösungsmittelbasierten Schlickern Polyvinylpyrrolidon, Polyglycole, Ölsäure etc. Diese Prozesshilfsmittel  
10 werden normalerweise an Luft bei Temperaturen < 700°C rückstandslos verflüchtigt, weshalb ihre Gesamtkonzentration in der Summe vorzugsweise auf < 10 Gew.-% zu begrenzen ist. In der erfindungsgemäßen Verfahrensführung werden sie in einem Ausheizprozess an Luft bei maximal 400°C oder unter Inertgas oder im Vakuum bei maximal 800°C zu nicht mehr flüchtigen, C-reichen Verbindungen abgebaut, die  
15 beim späteren Sinterprozess bzw. beim Heiß-Isostatischen Pressen (HIP-Prozess) unter inerten Bedingungen feindisperse C-Partikel ausbilden.

Die Granulation, d.h. die Überführung der Schlicker in ein freifließendes, pressfähiges Granulat erfolgt, je nach Schlickermedium, bevorzugt durch Sprühtrocknung  
20 an Luft oder in inertisierten, explosions-geschützten Anlagen. Wichtig ist, dass dieser Prozess so gefahren wird, dass es nicht zur Ausbildung harter Agglomerate und Verkrustungen im Trockner kommt, die im späteren Werkstoff zu Defekten führen. Diesbezüglich haben sich Temperaturen des Trockenmediums Luft oder Inertgas von < 200°C bewährt. Zusätzlich bewährt hat sich ein Absieben des getrockneten  
25 Granulats < 150 µm zur Entfernung gröberer und meist härterer Granulate und Verkrustungen.

Die Formgebung der erwünschten Teile kann nach verschiedenen, in der Keramik üblichen Verfahren erfolgen, bevorzugt wird hierfür das isostatische Pressverfahren  
30 eingesetzt bei Drucken von über 1000 bar.

Vor der Verdichtung durch Sintern oder heißisostatisches Pressen müssen die zugesetzten organischen Prozesshilfsmittel ausgeheizt werden, wie oben beschrieben. Wichtig hierbei ist, dass die Bedingungen so gewählt werden, dass bewusst zugesetzte nichtoxidische, anorganische Zusätze und/oder Sinterhilfsmittel nicht oxidiert werden und es gemäss der erfindungsgemäßen Verfahrensführung zur Ausbildung der C-reichen Verbindungen als Vorstufe der feindispersen C-Partikel im verdichteten Werkstoff kommt. Das Ausheizen erfolgt vorzugsweise an Luft bei maximal 400°C oder unter Inertgas oder im Vakuum bei maximal 800°C, wobei die zugesetzten Press- und Plastifizierungs-Hilfsmittel zu nicht mehr flüchtigen, C-reichen Verbindungen abgebaut werden.

Nach einer gegebenenfalls auszuführenden Zwischenbearbeitung werden die Formkörper durch thermische Behandlung verdichtet. Vorzugsweise erfolgt die thermische Behandlung in einem zweistufigen Sinter-HIP-Prozess unter inerten Bedingungen, wobei die exakten Prozessbedingungen an die Zusammensetzung und Verdichtungscharakteristik des zu verdichtenden Materials anzupassen sind. So ist die Sinterstufe bezüglich Temperatur und Zeit so zu gestalten, dass das Stadium geschlossener Porosität, das einer Dichte von  $\geq 93\%$  der theoretischen Dichte entspricht, bei einem  $N_2$ -Druck von möglichst  $< 10$  bar erzielt wird. Die Bedingungen der sich anschließenden Hochdruck-Stufe werden vorzugsweise so gewählt, dass mit Unterstützung eines  $N_2$ -Gasdruckes bis 100 bar beim Gasdrucksintern bzw. von  $> 1000$  bar beim HIPen eine Dichte  $\geq 98,5\%$  der theoretischen Dichte und die gewünschte Gefügebeschaffenheit hinsichtlich Korngrößenverteilung und Kornform erzielt wird. Orientierungswerte für diese Bedingungen werden in den Beispielen genannt. Nach dieser Verdichtungsstufe werden die Teile überwiegend einer Endbearbeitung zugeführt, um die Zielbauteile zu realisieren.

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Werkstoffe auf Basis von  $Si_3N_4$  wird vorzugsweise so vorgegangen, dass  $Si_3N_4$ -Pulver und Sinterhilfsmittel, vorzugsweise  $Y_2O_3$  oder  $Y_2O_3$  und  $Al_2O_3$ , gegebenenfalls unter Zusatz eines Dispergierhilfsmittels zu einem Schlicker mit einem Feststoffgehalt von vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%

verarbeitet werden. Der Gehalt an Sinterhilfsmittel beträgt dabei vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt des Schlickers. Der Schlicker wird nassvermahlen und dadurch deagglomert und homogenisiert. Anschließend werden dem Schlicker geeignete Kohlenstoff-haltige Press- und Plastifizierungs-  
5 Hilfsmittel als organische Zusätze zugesetzt. Wasserbasierten Schlickern werden vorzugsweise lösliche Polyacrylate, Polyvinylalkohole und/oder Polyglycole, lösungsmittelbasierten Schlickern vorzugsweise Polyvinylpyrrolidon zugesetzt. Die Press- und Plastifizierungs-Hilfsmittel werden bevorzugt in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt des Schlickers, eingesetzt. Zur  
10 Vermeidung unerwünschter makroskopischer Defekte und optischer Inhomogenitäten ist es notwendig bei der Aufbereitung des Schlickers magnetische metallische Verunreinigungen mittels eines Magnetabscheiders zu entfernen und gegebenenfalls vorhandene Grobanteile durch eine Feinfilterung des Schlickers nach der Mahlung über ein Feinfilter oder Sieb von maximal 50 µm Poren- oder Sieböffnungsgröße  
15 durchzuführen. Die Mischung wird dann einer Trocknung und Granulierung und einer Formgebung unterzogen, wobei die Trocknung vorzugsweise in einem Sprüh-trockner bei Temperaturen kleiner 200°C erfolgt. Es schließt sich das erfindungs-gemäße Ausheizen der organischen Zusätze an. Der Ausheizprozess erfolgt an Luft bevorzugt bei Temperaturen <400°C für eine Dauer von 0,5 bis 4 h, oder unter  
20 Inertgas oder im Vakuum bei Temperaturen <800°C für eine Dauer von 0,5 bis 4 h. Abschließend wird der ausgeheizte Formkörper gesintert. Vorzugsweise wird das Sintern in einem zwei-stufigen Prozess durchgeführt, wobei der Formkörper in der ersten Stufe (Sinterstufe) vorzugsweise für 0,5 bis 5 h bei einer Temperatur bis 2000°C und einem N<sub>2</sub>- oder Inertgas-Druck von 1 bis 50 bar und in der zweiten Stufe  
25 (Gasdruck-Stufe) für 0,5 bis 2,5 h bei einer Temperatur bis 2000°C und einem N<sub>2</sub>- oder Inertgas-Druck von 50 bis 2500 bar behandelt wird. Insbesondere bevorzugt wird der Formkörper in der ersten Stufe (Sinterstufe) für 0,5 bis 3 h bei einer Temperatur bis 1900°C und einem Druck von 2 bis 20 bar und in der zweiten Stufe (Gasdruck-Stufe) für 0,5 bis 2,0 h bei einer Temperatur bis 1900°C und einem Druck  
30 bis 2000 bar behandelt.

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Werkstoffe auf Basis von  $ZrO_2$  wird vorzugsweise so vorgegangen, dass  $ZrO_2$ -Pulver und Sinterhilfsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz eines Dispergierhilfsmittels zu einem Schlicker verarbeitet werden, der Schlicker nassvermahlen wird und dem Schlicker als organische Zusätze Polyacrylate, Polyvinylalkohole, Polyglycole und/oder Polyvinylpyrrolidon zugesetzt werden, die entstehende Mischung anschließend einer Trocknung und Granulierung und einer Formgebung unterzogen wird, wobei die Trocknung bei Temperaturen kleiner  $250^\circ C$  erfolgt, anschließend die organischen Zusätze bei Temperaturen zwischen  $100$  und  $400^\circ C$  für eine Dauer von  $0,5$  bis  $4$  h an Luft oder zwischen  $100$  und  $800^\circ C$  für eine Dauer von  $0,5$  bis  $4$  h in inerter Atmosphäre oder im Vakuum ausgeheizt und schließlich der entstehende ausgeheizte Formkörper in einem zweistufigen Prozess gesintert wird, wobei der Formkörper in der ersten Stufe für  $0,5$  bis  $5$  h bei einer Temperatur von bis  $1700^\circ C$  und einem  $N_2$ - oder Inertgas- Druck von  $1$  bis  $50$  bar und in der zweiten Stufe für  $0,5$  bis  $2,5$  h bei einer Temperatur von bis  $1700^\circ C$  und einem  $N_2$ - oder Inertgas-Druck von  $50$  bis  $2500$  bar behandelt wird.

Die erfindungsgemäßen keramischen Werkstoffe lassen sich vielseitig anwenden. Bevorzugt sind Anwendungen auf Gebieten, wo es zu einer hohen Stoßbeanspruchung der keramischen Bauteile kommt. Beispielfhaft seien der Einsatz als Ventile im Motorenbau, Werkzeugeinsätze in Umformprozessen (Kalt- und Warmumformung) sowie von Schneid- und Zerspanwerkzeugen mit unterbrochenem Schnitt genannt. Vorzugsweise werden die keramischen Werkstoffe als Wälzkörper in Lagern eingesetzt, beispielsweise als Kugeln in Kugellagern, die im Anlagenbau, im Fahrzeugbau sowie der Luft- und Raumfahrt Verwendung finden.

Beispiele:Beispiel 1a /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - 1a (Vergleichsbeispiel)

5 Kommerziell verfügbares  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver, hergestellt nach dem Imid-Verfahren, mit einer spezifischen Oberfläche von  $14 \text{ m}^2/\text{g}$ , einem O-Gehalt von 1,5 Gew.-%, einem C-Gehalt von 0,1 Gew.-% und einer Summe sonstiger Verunreinigungen von < 200 ppm wurde mit 5 Gew.-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 5 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  versetzt, wobei das  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ein handelsübliches Produkt der Firma H.C. Starck, Goslar (Grade C), das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein handelsübliches Produkt der Firma Alcoa (Qualität CT3000SG) war. Zusätzlich wurden 2 Gew.-% TiN (H. C. Starck, Grade C) zur Steuerung der Gefügeausbildung zugesetzt. Unter Verwendung des handelsüblichen Dispergierhilfsmittels KV5080 (Firma Zschimmer & Schwarz, Lahnstein) wurde ein wässriger Schlicker mit 60 Gew.-% Feststoffgehalt hergestellt und in einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -ausgekleideten Rührwerks-Kugelmühle mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Mahlkugeln so deagglomert und homogenisiert, dass jeweils 1 kg Feststoff eine Mühlenverweildauer von 1 h erfuhr. Nach dieser Mahlung wurde der Schlicker mit 0,5 Gew.-% Polyvinylalkohol (PVA) (Typ Moviol 4-88) und 2 Gew.-% Polyethylenglykol PEG 2000 als organische Binde- und Plastifizierungshilfsmittel versetzt, über ein Sieb mit Maschenweite 150  $\mu\text{m}$  abgesiebt und mittels eines Sprühtrockners bei Turmtemperaturen von 220°C zu einem freifließenden Granulat getrocknet, das wiederum vor der Formgebung < 150  $\mu\text{m}$  abgesiebt wurde.

25 Aus diesem Granulat wurden durch ein isostatisches Pressverfahren Kugelrohlinge für einen Enddurchmesser von 12,7 mm, sowie Formkörper zur Herstellung von Biegefestigkeitsproben hergestellt und an Luft bei 350°C ausgeheizt. Die so vorbehandelten Rohlinge wurden in einem 2-stufigen Sinter-HIP-Zyklus verdichtet, wobei die Sinterstufe bei 1850°C, 1,5 h unter 10 bar  $\text{N}_2$  und die HIP-Stufe bei 1800°C 1 h unter 2000 bar  $\text{N}_2$  ausgeführt wurde. Die Formkörper erreichten eine Dichte > 98,5 % th. D.. Nach dem Sintern verblieb ein C-Rest von 0,3 Gew.-% im Material, die maximale C-Partikelgröße, bestimmt mittels Bildauswertung wie beschrieben, betrug

3,8 µm. Die weiteren Ergebnisse der Werkstoff- und Kugelcharakterisierung, letzteres nach der Bearbeitung zu Kugeln einer Präzision besser als G25, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Wie die aufgeführten Werte zeigen, weisen Werkstoff und Testteile überwiegend die erfindungsgemäßen Kriterien auf, prozessbedingt liegen jedoch eine Reihe von Makrodefekten vor, resultierend unter anderem aus Mahlrückständen und harter, durch die Sprühtrocknung gebildeter Granulate, die zu einem Versagen im spezifizierten Schlagtest führen. Werkstoff und Verfahren sind demzufolge nicht erfindungsgemäß.

#### 10 Beispiel 1b / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - 1b

Unter Beibehaltung der Rohstoffe des Beispiels 1a wurde die Aufbereitung im organischen Medium ausgeführt, d.h. ein Schlicker mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt in Isopropanol hergestellt, mittels Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-ausgekleideter Rührwerks-Kugelmühle mit Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Mahlkugeln deagglomert und homogenisiert, wobei bei dieser im Durchlauf erfolgenden Aufbereitung im äußeren Kreislauf ein Magnetscheider eingebaut war und der Schlicker nach der Mahlung durch einen Feinfilter der Porengröße 50 µm gepumpt wurde. Diesem Schlicker wurden 3 Gew.-% des organischen Binders Polyvinylpyrrolidon (PVP), gelöst in Isopropanol, zugesetzt bevor dieser mittels eines explosions-geschützten Sprühtrockners bei Turmtemperaturen von 180°C zu einem freifließenden Granulat getrocknet wurde, das wiederum vor der Formgebung < 150 µm abgesiebt wurde.

Aus diesem Granulat wurden wiederum Kugelrohlinge für einen Enddurchmesser von 12,7 mm und Formkörper für Biegefestigkeits-Proben hergestellt, die an Luft bei einer Temperatur von 350°C ausgeheizt wurden. Die erhaltenen Formkörper wurden wie im Beispiel 1a im Sinter- HIP-Verfahren bei identischen Bedingungen verdichtet und anschließend charakterisiert. Es verblieb ein C-Rest von 0,3 Gew.-%, die maximale C-Partikelgröße, bestimmt mittels Bildauswertung wie beschreiben, betrug 3,6 µm. Wie die in Tabelle 1 aufgeführten Kennwerte zeigen, werden alle erfindungsgemäßen Kriterien erfüllt. Die modifizierte Aufbereitung unter Einsatz eines

Magnetscheiders und Filtrieren des Schlickers nach der Mahlung durch einen Feinfilter der Porengröße 50 µm, sowie die reduzierte Sprühturm-Temperatur führen auch zur Abwesenheit der im Beispiel 1a beobachteten Makrodefekte. Im spezifi-  
zierten Schlagtest treten C-Risse nur noch in einem Umfang auf, die diesen Werk-  
stoff gemäss den spezifischen Kriterien als stoßfest qualifizieren. Dies bestätigt die  
Bedeutung der Abwesenheit von Makrodefekten für die Erzielung eines keramischen  
Werkstoffes mit hoher Stoßfestigkeit. Der Werkstoff und das Verfahren zu seiner  
Herstellung sind folglich erfindungsgemäß.

#### 10 Beispiel 1c / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - 1c

Die Ausgangszusammensetzung, Aufbereitung und Formgebung erfolgten hier  
identisch wie in Beispiel 1b mit der Ausnahme, dass die Kugelrohlinge und  
Formkörper unter Schutzgas Ar (oder N<sub>2</sub>) bei bis zu 550°C ausgeheizt wurden. Nach  
der Verdichtung durch 2-stufiges HIPen, wie in Beispiel 1a beschrieben, verblieben  
im Material 0,9 Gew.-% feindisperse C-Partikel mit einer maximalen Abmessung  
laut Bildauswertung von 4,7 µm, ohne dass sich die Werkstoffeigenschaften signifi-  
kant veränderten, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist. Im spezifizierten Schlagtest traten  
keinerlei C-Risse auf, was den positiven Effekt der C-Partikel auf die Stoßfestigkeit  
verdeutlicht. Der Werkstoff und das Verfahren zu seiner Herstellung sind folglich  
erfindungsgemäß.

Figur 2 gibt die lichtmikroskopische Aufnahme bei 500-facher Vergrößerung nach  
Kontrastmodifikation des abgespeicherten digitalisierten Bildes eines gemäß diesem  
Beispiel erhaltenen Werkstoff wieder. Die Bestimmung der C-Partikelgröße erfolgt  
an entsprechenden Aufnahmen mit der Software „Image C Micro“ der Firma  
Imtronic GmbH, Berlin. Keines der ausgewerteten 1873 C-Partikel wies eine maxi-  
male Abmessung größer als 5 µm auf. Die Messung ist somit statistisch abgesichert.

**Beispiel 2 / SN-2**

Das Beispiel 1b wurde reproduziert, im Unterschied dazu jedoch ein direkt  
nitriertes  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ , einem O-  
Gehalt von 0,8 Gew.-% und einem C-Gehalt von 0,3 Gew.-% verwendet. Die  
Aufbereitung wurde auf eine Mühlenverweildauer von 1,5 h/kg erhöht, wobei bei der  
im Durchlauf erfolgenden Aufbereitung im äußeren Kreislauf ein Magnetscheider  
eingebaut war und der Schlicker nach der Mahlung durch einen Feinfilter der  
Porengröße  $50 \mu\text{m}$  gepumpt wurde. Formgebung, Ausheizen an Luft und Sinter-HIP-  
Verdichtung erfolgten identisch den in Beispiel 1b angewandten Verfahren und  
Bedingungen. Die Eigenschaften des resultierenden Werkstoffes und der daraus  
hergestellten Produkte sind in Tabelle 1 aufgeführt, sie entsprechen den erfindungs-  
gemäßen Kriterien. Beim spezifizierten Schlagtest traten C-Risse nur in einem  
Umfang auf, der diesen Werkstoff gemäss den spezifizierten Kriterien als stoßfest  
qualifiziert. Dies verdeutlicht, dass bei Erreichen der erfindungsgemäßen Werkstoff-  
und Bauteilkriterien, sowie bei Anwendung des spezifizierten Herstellungsverfahrens  
die Art des Rohstoffes von nachgeordneter Bedeutung ist. Der Werkstoff und das  
Verfahren zu seiner Herstellung sind erfindungsgemäß.

**Beispiel 3 /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - 3**

Kommerziell verfügbares  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver M11 (H.C. Starck) hergestellt durch Direkt-  
nitridierung, mit einer spezifischen Oberfläche von  $12 \text{ m}^2/\text{g}$ , einem O-Gehalt von  
1,6 Gew.-%, einem C-Gehalt von 0,1 Gew.-% und einer Summe sonstiger Verun-  
reinigungen von  $< 200 \text{ ppm}$  wurde mit 1,4 Gew.-%  $\text{MgO}$  und 3,6 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  
Form eines gefällten Spinell-Pulvers  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  mit einer spezifischen Oberfläche von  
 $20 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem Gehalt an Verunreinigungen  $< 200 \text{ ppm}$  sowie mit 2 Gew.-%  
 $\text{SiO}_2$  des Typs Aerosil® mit einer spezifischen Oberfläche von ca.  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem  
Gehalt an Verunreinigungen  $< 100 \text{ ppm}$  versetzt, zu einem Schlicker mit 40 Gew.-%  
Feststoffgehalt in Isopropanol dispergiert und anschließend in einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -  
ausgekleideten Rührwerks-Kugelmühle mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Mahlkugeln so deagglomeriert und



homogenisiert, dass jeweils 1 kg Feststoff eine Mühlenverweildauer von 1 h erfährt. Dieses Aufbereitungsverfahren erfolgte im Durchlauf durch die Mühle, wobei in den äußeren Kreislauf ein Magnetabscheider eingebaut war, der kontinuierlich von dem umgepumpten Schlicker durchströmt wurde. Nach dieser Mahlbehandlung wurde der Schlicker einmal durch einen Feinfilter der Porengröße 50  $\mu\text{m}$  gepumpt, um unzerstörte größere Agglomerate zu entfernen sowie mit 3 Gew.-% des organischen Binders PVP, gelöst in Isopropanol, versetzt. Dieser Schlicker wurde mittels eines explosionsgeschützten Sprühtrockners bei einer Turmtemperatur von 180°C zu einem freifließenden Granulat getrocknet, das vor der Formgebung noch < 150  $\mu\text{m}$  abgesiebt wurde, um Grobgranulate und/oder Turmanbackungen abzutrennen.

Aus diesem Granulat wurden durch ein isostatisches Pressverfahren mit Drucken bis 2000 bar Kugelrohlinge für einen Enddurchmesser von 6,350 mm, sowie Formkörper für die spätere Präparation von Prüfkörpern geformt. Diese geformten Teile wurden an Luft bei einer Temperatur von 350°C ausgeheizt. Diese so vorbehandelten Rohlinge wurden, gegebenenfalls nach einer Zwischenbehandlung, in einem 2-stufigen Sinterprozess verdichtet, wobei die erste Stufe bei einer Temperatur von 1700°C unter 2 bar Stickstoff für 1h und die zweite Stufe bei einer Temperatur von 1700°C unter 95 bar N<sub>2</sub> für 1h ausgeführt wurde. Es wurde eine theoretische Dichte > 98% erzielt. In diesem Material wurde ein C-Gehalt von 0,2 Gew.-% und eine maximale C-Partikelgröße von 2,8  $\mu\text{m}$  analysiert. Die weiteren Ergebnisse der Werkstoff- und Kugelcharakterisierung, letzteres erfolgend nach der Bearbeitung zu einer Präzisionsbesser als G25, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Demzufolge erreicht der Werkstoff alle als erfindungsgemäß spezifizierten Kennwerte. Beim spezifizierten Schlagtest treten C-Risse nur in einem Umfang auf, die diesen Werkstoff gemäss den spezifizierten Kriterien als stoßfest qualifizieren. Die Art und Menge von Sinteradditiven, sowie des Sinterverfahrens sind demzufolge zweitrangig, sofern die spezifischen Werkstoffeigenschaften und die Abwesenheit von Defekten größer der spezifizierten Grenzwerte erreicht wird. Der Werkstoff und das Verfahren zu seiner Herstellung sind folglich erfindungsgemäß.

**Beispiel 4a /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  – 4a**

Mit dem in Beispiel 3 verwendeten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver wurde unter Zusatz von 5 Gew.-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 5 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein Sinteransatz aufbereitet, granuliert und zu Werkstoffproben und Kugelrohlingen für einen Enddurchmesser von 12,7 mm geformt, an Luft ausgeheizt und gesintert, wie in Beispiel 3 beschrieben. Dabei wurde allerdings ein 2-stufiger Gasdrucksinterprozess angewandt, bestehend aus einer ersten Stufe bei 1850°C, 10 bar  $\text{N}_2$ , 1,5 h und einer zweiten Stufe bei 1750°C, 95 bar  $\text{N}_2$ , 1 h, der sich unter dem Aspekt der Vermeidung von optischen Heterogenitäten bewährte. Die resultierenden Eigenschaften und der analysierte C-Gehalt sowie die maximale C-Partikelgröße, aufgeführt in Tabelle 1, zeigen, dass dieser Werkstoff die als erfindungsgemäß spezifizierten Kriterien erreicht. Beim beschriebenen Schlagtest treten C-Risse nur in einem Umfang auf, der diesen Werkstoff als stoßfest gemäss den spezifizierten Kriterien qualifiziert. Der Werkstoff und das Verfahren zu seiner Herstellung sind folglich erfindungsgemäß.

**Beispiel 4b /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  – 4b (Vergleichsbeispiel)**

Im Bestreben, die Sinterdichte des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  – Werkstoffs, der gemäß Beispiel 4a erhalten wurde, weiter zu steigern und dadurch die Werkstoffeigenschaften zu verbessern, wurde das identische Material unter Steigerung der Bedingungen der zweiten Sinterstufe auf 1800°C, 95 bar bei 3 h Haltezeit gesintert. Wie die in Tabelle 1 aufgeführten Werte zeigen, wirkt sich dies negativ auf die Werkstoffeigenschaften aus. Kritisch ist die Ausbildung großflächiger optischer Heterogenitäten, die für einen Schädigungsumfang beim Schlagtest als verantwortlich gesehen werden, die keine Qualifizierung als stoßfest gemäss den spezifizierten Kriterien dieser Erfindung mehr ermöglichen. Der Werkstoff und das Verfahren zu seiner Herstellung ist demzufolge nicht erfindungsgemäß.

### Beispiel 5 / $\text{Si}_3\text{N}_4$ - 5

Da elektrisch leitfähigere Wälzlagerkomponenten zur Ableitung von Aufladungen von Interesse sind, wird ein derartiger Werkstoff synthetisiert und bezüglich seiner Stoßfestigkeit charakterisiert. Der Ausgangsansatz bestand hierbei aus dem kommerziell verfügbarem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver M11 (H.C. Starck), dem 44 Gew.-% TiN (Grade C, H. C. Starck), 8 Gew.-% SiC (UF25, H. C. Starck) sowie 5 Gew.-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Grade C, H. C. Starek) und 3 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (CT 3000 SG, Alcoa) zugesetzt wurden. Dieser Ansatz wurde identisch wie Beispiel 3 aufbereitet, granuliert und zu Werkstoffproben und Kugelrohlingen für einen Enddurchmesser von 12,7 mm geformt und an Luft bei 350°C ausgeheizt. Das Sintern erfolgte identisch den in Beispiel 4 a beschriebenen Bedingungen. Danach wurde ein Gehalt an freiem, ungebundenem Kohlenstoff von 0,4 Gew.-% sowie eine maximale C-Partikelgröße von 4,3  $\mu\text{m}$  bestimmt. Die resultierenden Werkstoffeigenschaften, aufgeführt in Tabelle 1, zeigen, dass diese den erfindungsgemäßen Kriterien entsprechen. Beim spezifizierten Schlagtest mit endbearbeiteten Kugeln mit einem Durchmesser von 12,7 mm und einer Bearbeitungsqualität besser G25 traten keinerlei Schädigungen auf, so dass dieser Werkstoff als stoßfest zu qualifizieren ist. Der Werkstoff und das Verfahren zu seiner Herstellung sind demzufolge erfindungsgemäß.

### Beispiel 6 / SiAlON (Vergleichsbeispiel)

Mit dem in Beispiel 4 verwendeten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver M11 wurde unter Zusatz von 6 Gew.-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 6 Gew.-% AlN ein Ansatz aufbereitet wie in Beispiel 3 beschrieben, zu Werkstoffproben und Kugelrohlingen für einen Enddurchmesser von 12,7 mm geformt und an Luft bei 350°C ausgeheizt. Das Sintern erfolgte identisch dem in Beispiel 4 a beschriebenen Prozess, der Rest-C-Gehalt wurde mit 0,3 Gew.-% ermittelt. Bedingt durch die Wahl der Ausgangspulver, insbesondere durch den Einsatz von AlN, bildete sich ein Anteil von etwa 50 Vol.-% einer  $\alpha$ -SiAlON-Phase mit bekannt höherer Härte im Vergleich zu  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  aus, bestimmt mittels Röntgenbeugungsanalyse. Die resultierenden Werkstoffeigenschaften, aufgeführt in

Tabelle 1, zeigen, dass die Härte des Werkstoffes außerhalb des spezifizierten erfindungsgemäßen Bereiches liegt. Bei Ausführung des Schlagtests gemäss der Beschreibung traten Schädigungen der Kugeln in einem Umfang ein, die keine Qualifizierung als stoßfest gemäss den spezifizierten Kriterien dieser Erfindung ermöglichen. Der Werkstoff ist demzufolge nicht erfindungsgemäß.

#### Beispiel 7 / Liquid phase sintered (LPS)-SiC (Vergleichsbeispiel)

Kommerziell verfügbares SiC-Pulver der Qualität UF25 von H.C. Starck, Goslar, mit einer spezifischen Oberfläche von  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem O-Gehalt von 1,6 Gew.-% wurde mit 6 Gew.-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (H.C. Starck, Grade C) und 3 Gew.-%  $\text{AlN}$  (H.C. Starck, Grade C) versetzt und zu einem Schlicker mit 40 Gew.-% Feststoffgehalt in Isopropanol dispergiert. Dieser Schlicker wurde in einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -ausgekleideten Rührwerks-Kugelmühle mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Mahlkugeln, wie für die oben angeführten Beispiele beschrieben, deagglomert und homogenisiert, wobei im äußeren Kreislauf der Mühle ein Magnetscheider eingebaut war. Nach der Mahlbehandlung wurde der Schlicker durch einen Feinfilter der Porengröße  $50 \mu\text{m}$  gepumpt und mit 3 Gew.-% des organischen Binders PVP, gelöst in Isopropanol, versetzt. Dieser Schlicker wurde mittels eines explosionsgeschützten Sprühtrockners bei einer Turmtemperatur von  $180^\circ\text{C}$  zu einem freifließenden Granulat getrocknet, das vor der Formgebung noch  $< 150 \mu\text{m}$  abgesiebt wurde. Aus diesem Granulat wurden, wie für die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Beispiele beschrieben, Kugelrohlinge für einen Enddurchmesser von 6,350 mm, sowie Formkörper für die Präparation von Prüfkörpern geformt und diese bei  $350^\circ\text{C}$  an Luft ausgeheizt. Das so vorbehandelte Material wurde einer 2-stufigen Gasdruck-Sinterung unterzogen, wobei die erste Sinterstufe bei  $1900^\circ\text{C}$ , 1 h, 10 bar  $\text{N}_2$ , die zweite Sinterstufe bei  $1850^\circ\text{C}$  und 100 bar Gesamtdruck, bestehend aus 10 bar  $\text{N}_2$  + 90 bar Ar, 1h in einem Graphit-widerstandsbeheizten Ofen mit Graphitisolation und Graphittiegel ausgeführt wurde. Die theoretische Dichte der gesinterten Teile lag bei über 98 %, der Gehalt an freiem, ungebundenem C bei 0,5 Gew.-%, die maximale C-Partikelgröße betrug  $6,5 \mu\text{m}$ . Die sonstigen ermittelten Werkstoffeigenschaften unterschieden sich naturgemäß stark von denen der Werkstoffe auf Basis von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Schlagtests an Kugeln, die zu einer Präzision besser als G25 bearbeitet wurden, führten zu einer 100 % Ausbildung von C-Rissen, so dass dieser Werkstoff nicht erfindungsgemäß ist.

5     Beispiel 8 / Teilstabilisiertes  $ZrO_2$

Ein von der Fa. Tosoh zu beziehendes pressfertiges Granulat zur Herstellung von teilstabilisiertem  $ZrO_2$ , bestehend aus 97 Mol.-%  $ZrO_2$  und 3 Mol.-%  $Y_2O_3$ , wurde ohne weitere Vorbehandlung durch isostatisches Pressen zu Kugeln und Formkörpern geformt. Diese geformten Teile wurden an Luft bei einer Temperatur von 350°C ausgeheizt und anschließend in einer Graphit-widerstandsbeheizten und Graphit-isolierten heißisostatischen Presse innerhalb eines Graphittiegels einem Sinter-HIP-Zyklus unterzogen. Die Sinterstufe wurde hierbei bei 1500°C, 2 h, 2 bar  $N_2$ , die HIP-Stufe bei gleicher Temperatur über 1 h bei 1000 bar  $N_2$  durchgeführt. Es resultierte ein dunkel gefärbtes, dichtes Material, dessen Werkstoffeigenschaften sich naturgemäß stark von denen der Werkstoffe auf Basis von  $Si_3N_4$  oder SiC unterscheiden. Es verblieb ein C-Gehalt von 0,2 Gew.-%, die maximale C-Partikelgröße betrug 2,5 µm. Ein an Kugeln der Endabmessung 6,350 mm, die zu einer Genauigkeit besser als G25 bearbeitet wurden, ausgeführter Schlagtest gemäß der Spezifikation führte zu keiner Ausbildung von C-Rissen. Demzufolge ist auch dieses Material als erfindungsgemäß anzusehen.

Beispiel 9: Vergleichswerkstoffe

25     Hierfür wurden kommerziell verfügbare Kugeln in Lagerqualität besser oder gleich G25 mit einem Durchmesser von 12,7 mm herangezogen. Die in Tabelle 1 dazu aufgeführten Werkstoffeigenschaften sind den Hersteller-Angaben entnommen oder beruhen auf durchgeführten Messungen. Als Beispiel 9 / V1 und V2 werden zwei  $Al_2O_3$ -Werkstoffe in Form hochpräziser Kugeln getestet, deren Werkstoffeigenschaften sich naturgemäß stark von den vorab beschriebenen Werkstoffen unterscheiden. Insbesondere die elastischen Konstanten und die Härte liegen deutlich

höher als dies bei Werkstoffen auf Basis von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  der Fall ist. Bei gefügeanalytischen Untersuchungen wurden keine C-Partikel gefunden, der C-Gehalt selbst liegt unter der Nachweisgrenze des eingesetzten Analyseverfahrens von 0,05 Gew.-%. Im spezifizierten Schlagtest wurden beide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe zu 100 % geschädigt.

Als Beispiel 9 / V3 und V4 wurden kommerziell verfügbare  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kugeln getestet. In den Herstellerangaben sind hierfür nicht alle Werkstoff- und Verfahrenskennwerte verfügbar. Von V3 ist bekannt, dass als Sinteradditiv  $\text{MgO}$ , bei V4 eine Kombination von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet wird. V4 enthält zusätzlich eine geringere Konzentration einer feindispersen Ti-C-N-Phase. Die in Tabelle 1 aufgeführte RT-Biegefestigkeit ist Werkstoffdatenblättern entnommen, alle sonstigen Kennwerte wurden, wie in der Beschreibung ausgeführt, bestimmt. Bei gefügeanalytischen Untersuchungen wurden keine C-Partikel gefunden.

Die Ausführung der Schlagtests mit diesen Kugeln führte überraschenderweise bei beiden Varianten zu Schädigungen, die gemäss den spezifizierten Kriterien dieser Erfindung nicht gestatten, diese Werkstoffe als schlagfest zu qualifizieren. Im Falle von V3 dürfte hierfür die hohe Härte, im Falle von V4 die geringe Dichte und die Anwesenheit optischer Heterogenitäten verantwortlich sein, neben den in beiden Varianten nicht vorhanden C-Partikeln in spezifizierter Menge und Größe.

Unabhängig davon, ob diese Erklärungen zutreffend sind oder nicht, bestätigen diese Ergebnisse die dieser Erfindung zugrundeliegende Erkenntnis, dass ein keramischer Werkstoff mit verbesserter Schlagfestigkeit vorzugsweise keine makroskopischen Defekte und optische Heterogenitäten größer den spezifizierten Abmessungen aufweisen darf, andererseits eine spezielle Kombination von Werkstoffkennwerten aufweisen muss, gekennzeichnet insbesondere durch Unterschreiten von Maximalwerten der Härte und elastischen Konstanten.

**Tabelle 1: Werkstoffkennwerte und Ergebnisse des Schlagtests**

Tabelle 1: Werkstoffkennwerte und Ergebnisse des Schlagtests																			
Bsp.-Nr.:	Pulver*	Sinterhilfsmittel	Zusätze	Sinterprozess	Sinterdichte	Th. Dichte	C-Gehalt	Max. C-Partikelgröße	RT-BF	K <sub>IC</sub>	Härte	E-Modul	Poisson-Zahl	Kugel-Ø	Defekte*	Testergebnisse:		Erfindungs-gemäß?	
																Anzahl C-Risse	%		
					g/cm <sup>3</sup>	%	Gew.-%	µm	MPa	MPa m 1/2	GPa	GPa		mm		(n von 12)			
Bsp. 1, SN-1a	SN-1	Y2O3, Al2O3	TiN	S-HIP	3,233	99,2	0,3	3,8	870	6,4	15,1	290	0,275	12,700	Makrodef.	7	58	nein	
Bsp. 1, SN-1b	SN-1	Y2O3, Al2O3	TiN	S-HIP	3,238	99,3	0,3	3,6	1050	6,5	15,2	297	0,274	12,700	-	2	17	ja	
Bsp. 1, SN-1c	SN-1	Y2O3, Al2O3	TiN	S-HIP	3,237	99,3	0,9	4,7	1020	6,6	15,0	294	0,273	12,700	-	0	0	ja	
Bsp. 2, SN-2	SN-D	Y2O3, Al2O3	TiN	S-HIP	3,238	99,0	0,4	4,2	900	5,8	14,8	295	0,275	12,700	-	5	42	ja	
Bsp. 3, SN-3	SN-G	MgO, Al2O3, SiO2	-	GDS	3,158	99,8	0,2	2,8	850	6,2	15,2	298	0,271	6,350	-	3	25	ja	
Bsp. 4, SN-4a	SN-G	Y2O3, Al2O3	-	GDS	3,230	99,6	0,2	2,7	965	6,5	14,8	302	0,274	12,700	-	4	33	ja	
Bsp. 4, SN-4b	SN-G	Y2O3, Al2O3	-	GDS	3,217	99,4	0,2	n.b.	920	6,3	14,9	289	0,274	12,700	Opt. Het.	7	58	nein	
Bsp. 5, SN-5	SN-D	Y2O3, Al2O3	TiN, SiC	GDS	3,845	98,7	0,4**	4,3	775	5,8	15,2	326	0,252	12,700	-	0	0	ja	
Bsp. 6, SIAION	SN-D	Y2O3, AlN	-	GDS	3,249	99,8	0,3	3,7	880	6,3	17,1	318	0,266	12,700	-	7	58	nein	
Bsp. 7, LPS-SiC	SiC-UF	Y2O3, Al2O3	-	GDS	3,237	98,4	0,5**	6,5	550	4,5	19,5	445	0,165	6,350	-	12	100	nein	
Bsp. 8, ZrO2	ZrO2-Y	Y2O3	-	S-HIP	6,050	97,9	0,2	2,5	1200	10,0	12,0	205	0,300	6,350	-	0	0	ja	
Ver-gleiche:																			
Bsp. 9, V1	unbekannt				3,847	96,7	<0,05	0	500	n.b.#	15,7	357	0,230	12,700	-	12	100	nein	
Bsp. 9, V2	unbekannt				3,892	97,8	<0,05	0	310	n.b.#	17,0	370	0,230	12,700	-	12	100	nein	
Bsp. 9, V3	SN-?	MgO	?	C-HIP	3,164	unbek.	<0,1	0	980	6,0	16,2	310	0,269	12,700	-	12	100	nein	
Bsp. 9, V4	SN-1	Y2O3, Al2O3	Ti-C-N	C-HIP ?	3,233	unbek.	<0,1**	0	900	6,2	15,0	296	0,275	12,700	Opt. Het.	12	100	nein	
*: SN-1 = SN-Pulver nach Imid-Verfahren															# : n.b. = nicht bestimmt		*: Makrodef. = makroskopische Defekte >20 µm		
SN-D = SN-Pulver aus Direktmüdigung																	Opt. Het. = optische Heterogenitäten >50µm		
SN-G = SN-Pulver aus Gasphasenverfahren																			

**Patentansprüche:**

1. Keramischer Werkstoff, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Härte HV10 von maximal 15,5 GPa und einen E-Modul bei Raumtemperatur von kleiner 330 GPa aufweist und 0,2 bis 5 Gew.-% Kohlenstoffpartikel enthält, wobei die Kohlenstoffpartikel eine maximale Partikelgröße von 5 µm aufweisen.
2. Keramischer Werkstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Kohlenstoffpartikeln 0,2 bis 3 Gew.-% beträgt.
3. Keramischer Werkstoff gemäß der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichte des Werkstoffs mindestens 98,5 % der theoretischen Dichte entspricht.
4. Keramischer Werkstoff gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er eine RT-Biegefestigkeit von mindestens 750 MPa, eine Bruchzähigkeit von mindestens 5,5 MPa m<sup>1/2</sup> und bei 25°C eine Poisson-Zahl bzw. Querkontraktionszahl von  $\leq 0,3$  aufweist.
5. Keramischer Werkstoff gemäß der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass er keine makroskopischen Defekte größer als 20 µm und/oder optischen Heterogenitäten größer als 50 µm aufweist.
6. Keramischer Werkstoff gemäß der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Werkstoff auf Basis von Siliciumnitrid oder Zirkondioxid handelt.
7. Keramischer Werkstoff gemäß eines der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Werkstoff auf Basis von Siliciumnitrid handelt und der Werkstoff zusätzlich Carbid-, Nitrid-, Carbonitrid-, Borid-



und/oder Silicid-Verbindungen von Elementen der Gruppen des Periodensystems IVB, VB, VIB, des Siliziums und/oder des Eisens aufweist, wobei deren maximale Größe 10 µm nicht übersteigt und deren maximale Konzentration < 50 Vol.-% beträgt.

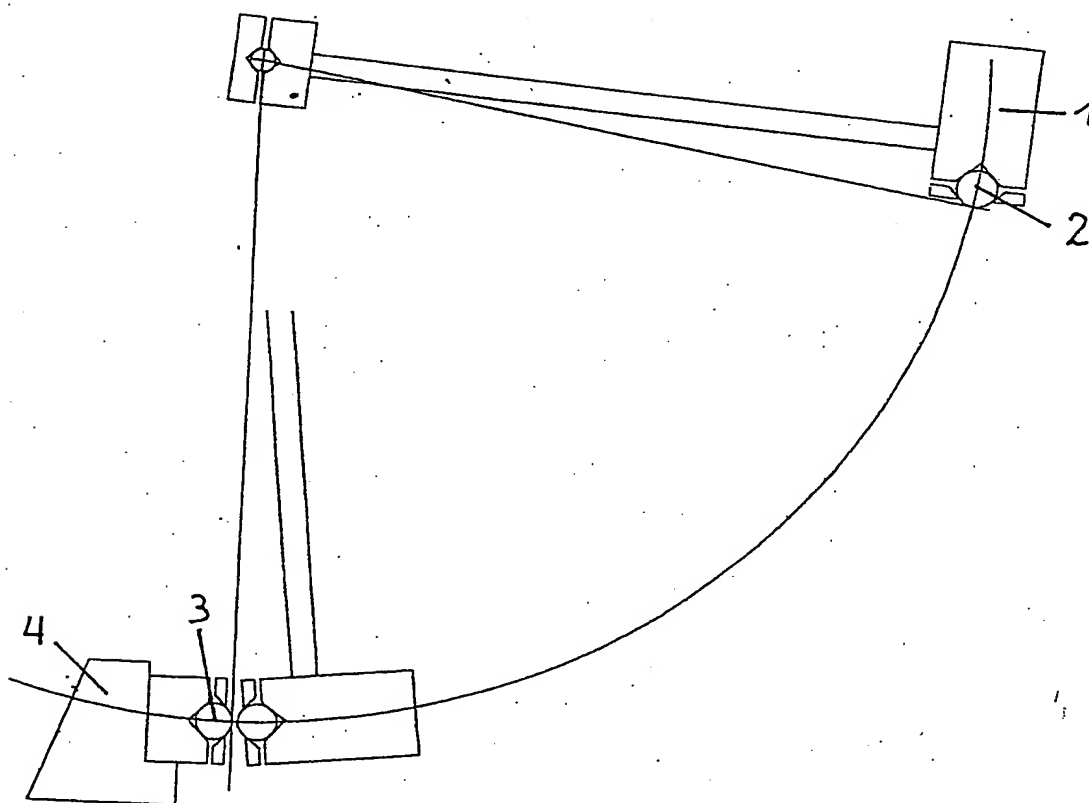
- 5
8. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Werkstoffs gemäß eines der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Rohstoffe nassgemahlen und mit einem oder mehreren organischen Zusätzen versetzt werden und anschließend einer Trocknung und Granulierung, einer Formgebung, einem Ausheizen der organischen Zusätze und einem Sinter-Prozess unterzogen werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Bedingungen so gewählt werden, dass es zur Ausscheidung von Kohlenstoffpartikeln kommt und keine makroskopischen Defekte größer als 20 µm und/oder optischen Heterogenitäten größer als 50 µm gebildet werden.
- 10
- 15
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass zur Vermeidung der Bildung makroskopischer Defekte größer als 20 µm und/oder optischer Heterogenitäten größer als 50 µm die beim Nassmahlen entstehende Suspension über einen Magnetabscheider und ein Feinsieb/Feinfilter mit maximaler Sieböffnung/Filterporengröße von 50 µm abgesiebt wird.
- 20
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Rohstoffe  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver und Sinterhilfsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz eines Dispergierhilfsmittels zu einem Schlicker verarbeitet werden, der Schlicker nassvermahlen wird und dem Schlicker als organische Zusätze Polyacrylate, Polyvinylalkohole, Polyglycole und/oder Polyvinylpyrrolidon zugesetzt werden, die entstehende Mischung anschließend einer Trocknung und Granulierung und einer Formgebung unterzogen wird, wobei die Trocknung bei Temperaturen kleiner 200°C erfolgt, anschließend die organischen Zusätze bei Temperaturen zwischen 100 und 400°C für eine Dauer von 0,5 bis 4 h an Luft oder zwischen 100 und 800°C für eine Dauer von 0,5 bis 4h in
- 25
- 30

inertter Atmosphäre oder im Vakuum ausgeheizt und schließlich der entstehende ausgeheizte Formkörper in einem zweistufigen Prozess gesintert wird, wobei der Formkörper in der ersten Stufe für 0,5 bis 5 h bei einer Temperatur von bis 2000°C und einem N<sub>2</sub>- oder Inertgas-Druck von 1 bis 50 bar und in der zweiten Stufe für 0,5 bis 2,5 h bei einer Temperatur von bis 2000°C und einem N<sub>2</sub>- oder Inertgas-Druck von 50 bis 2500 bar behandelt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Rohstoffe ZrO<sub>2</sub>-Pulver und Sinterhilfsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz eines Dispergierhilfsmittels zu einem Schlicker verarbeitet werden, der Schlicker nassvermahlen wird und dem Schlicker als organische Zusätze Polyacrylate, Polyvinylalkohole, Polyglycole und/oder Polyvinylpyrrolidon zugesetzt werden, die entstehende Mischung anschließend einer Trocknung und Granulierung und einer Formgebung unterzogen wird, wobei die Trocknung bei Temperaturen kleiner 250°C erfolgt, anschließend die organischen Zusätze bei Temperaturen zwischen 100 und 400°C für eine Dauer von 0,5 bis 4 h an Luft oder zwischen 100 und 800°C für eine Dauer von 0,5 bis 4h in inertter Atmosphäre oder im Vakuum ausgeheizt und schließlich der entstehende ausgeheizte Formkörper in einem zweistufigen Prozess gesintert wird, wobei der Formkörper in der ersten Stufe für 0,5 bis 5 h bei einer Temperatur von bis 1700°C und einem N<sub>2</sub>- oder Inertgas- Druck von 1 bis 50 bar und in der zweiten Stufe für 0,5 bis 2,5 h bei einer Temperatur von bis 1700°C und einem N<sub>2</sub>- oder Inertgas-Druck von 50 bis 2500 bar behandelt wird.

12. Verwendung eines keramischen Werkstoffs gemäß eines der Ansprüche 1 bis 7 als Wälzkörper in Lagern sowie sonstigen stoßbeanspruchten Bauteilen.

Fig. 1



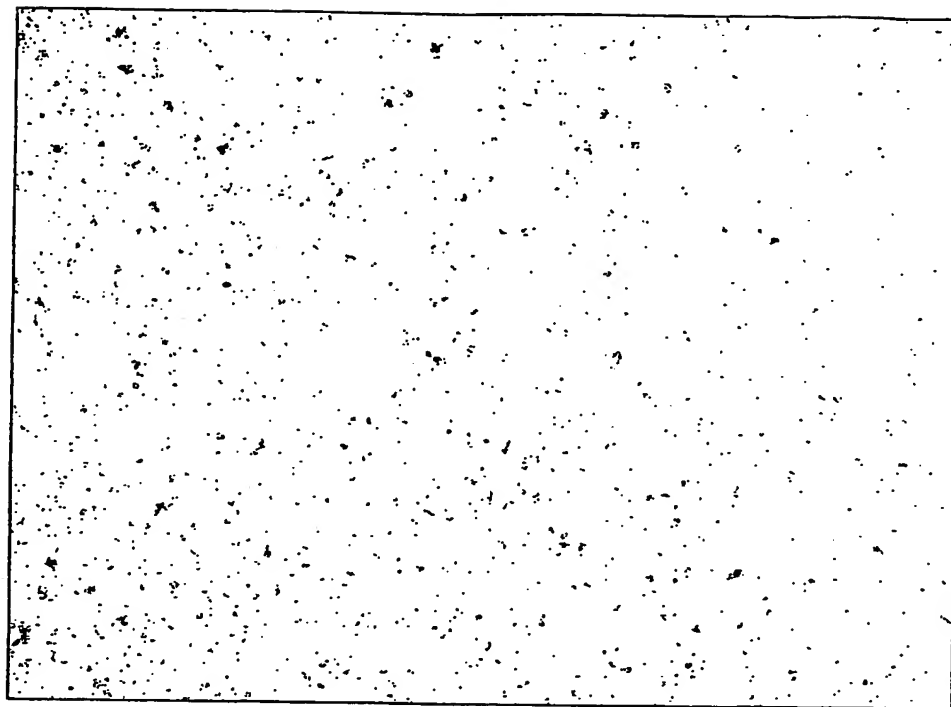


Fig. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/08143

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B35/593 C04B35/486 F16C33/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B F16C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) -& JP 11 043372 A (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD), 16 February 1999 (1999-02-16) abstract; examples; tables	1-6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 456 (C-0765), 2 October 1990 (1990-10-02) -& JP 02 180754 A (HITACHI METALS LTD), 13 July 1990 (1990-07-13) abstract; table 1 page 355	1-7
X	DE 44 22 566 A (STARCK H C GMBH CO KG) 12 January 1995 (1995-01-12) examples	1-10
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 2003

Date of mailing of the international search report

12/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Munro, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08143

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/027681 A1 (KATO HIDEKI ET AL) 11 October 2001 (2001-10-11) paragraph '0002!; example 1 paragraph '0125! -----	1-12
X	US 4 205 033 A (HATTORI YOSHINORI ET AL) 27 May 1980 (1980-05-27) example 1, samples 6'-8' -----	1,8
X	US 5 902 761 A (HIGASHI YUJI ET AL) 11 May 1999 (1999-05-11) examples 1,4 -----	1,8
A	US 5 508 241 A (YECKLEY RUSSELL L) 16 April 1996 (1996-04-16) page 355; example I; table 1 -----	9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08143

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11043372	A	16-02-1999	NONE	
JP 02180754	A	13-07-1990	NONE	
DE 4422566	A	12-01-1995	DE 4422566 A1 JP 7048176 A	12-01-1995 21-02-1995
US 2001027681	A1	11-10-2001	JP 2000271807 A EP 1038854 A1	03-10-2000 27-09-2000
US 4205033	A	27-05-1980	JP 1249646 C JP 54034311 A JP 59025751 B	25-01-1985 13-03-1979 20-06-1984
US 5902761	A	11-05-1999	JP 9268072 A	14-10-1997
US 5508241	A	16-04-1996	CA 2185131 A1 CN 1143944 A ,B DE 69500961 D1 DE 69500961 T2 EP 0751918 A1 JP 2756189 B2 JP 9506155 T KR 186855 B1 NO 963953 A WO 9525703 A1	28-09-1995 26-02-1997 04-12-1997 10-06-1998 08-01-1997 25-05-1998 17-06-1997 15-04-1999 20-09-1996 28-09-1995

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08143

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C04B35/593 C04B35/486 F16C33/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B F16C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31. Mai 1999 (1999-05-31) -& JP 11 043372 A (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD), 16. Februar 1999 (1999-02-16) Zusammenfassung; Beispiele; Tabellen	1-6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 456 (C-0765), 2. Oktober 1990 (1990-10-02) -& JP 02 180754 A (HITACHI METALS LTD), 13. Juli 1990 (1990-07-13) Zusammenfassung; Tabelle 1 Seite 355	1-7
X	DE 44 22 566 A (STARCK H C GMBH CO KG) 12. Januar 1995 (1995-01-12) Beispiele	1-10
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nichts besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde.

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Munro, B



# INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08143

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2001/027681 A1 (KATO HIDEKI ET AL) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) Absatz '0002!; Beispiel 1 Absatz '0125! ----	1-12
X	US 4 205 033 A (HATTORI YOSHINORI ET AL) 27. Mai 1980 (1980-05-27) example 1, samples 6'-8' ----	1,8
X	US 5 902 761 A (HIGASHI YUJI ET AL) 11. Mai 1999 (1999-05-11) Beispiele 1,4 ----	1,8
A	US 5 508 241 A (YECKLEY RUSSELL L) 16. April 1996 (1996-04-16) Seite 355; Beispiel I; Tabelle 1 -----	9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/08143

## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. —  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. —  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr. —  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. —
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Fortsetzung von Feld I.2

Unvollständig recherierte Ansprüche: 1-12

Gründe für die Beschränkung:

Die geltenden Patentansprüche beziehen sich auf ein Produkt (Ansprüche 1-7), charakterisiert durch erstrebenswerte Eigenschaften, nämlich eine Härte HV10 von maximal 15,5 GPa und einen E-Modul bei Raumtemperatur von kleiner 330 GPa, bzw. ein Verfahren (Ansprüche 8-11), charakterisiert dadurch, dass die Bedingungen so gewählt werden, um eine bestimmte Ergebnis zu erzielen.

Die Patentansprüche umfassen daher alle Produkte bzw. Verfahren, die diesen Eigenschaften aufweisen, wohingegen die Patentanmeldung Stütze durch die Beschreibung im Sinne von Art. 5 PCT nur für eine begrenzte Zahl solcher Produkte etc. liefert. Im vorliegenden Fall fehlen den Patentansprüchen die entsprechende Stütze bzw. der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Desungeachtet fehlt den Patentansprüchen auch die in Art. 6 PCT geforderte Klarheit, nachdem in ihnen versucht wird, das Produkt über die jeweils erstrebte Ergebnisse zu definieren. Auch dieser Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich macht. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als klar, gestützt oder offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend keramischer Werkstoffe auf Basis von Siliciumnitrid bzw. Zirkondioxid, die 0,2-5 Gew.% Kohlenstoffpartikel enthalten, wobei die Kohlenstoffpartikel eine maximale Partikelgrösse von 5 micrometer aufweisen, die Verfahren gemäss Ansprüche 10 und 11 und die Ausführungsbeispielen.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08143

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 11043372 A	16-02-1999	KEINE	
JP 02180754 A	13-07-1990	KEINE	
DE 4422566 A	12-01-1995	DE 4422566 A1 JP 7048176 A	12-01-1995 21-02-1995
US 2001027681 A1	11-10-2001	JP 2000271807 A EP 1038854 A1	03-10-2000 27-09-2000
US 4205033 A	27-05-1980	JP 1249646 C JP 54034311 A JP 59025751 B	25-01-1985 13-03-1979 20-06-1984
US 5902761 A	11-05-1999	JP 9268072 A	14-10-1997
US 5508241 A	16-04-1996	CA 2185131 A1 CN 1143944 A , B DE 69500961 D1 DE 69500961 T2 EP 0751918 A1 JP 2756189 B2 JP 9506155 T KR 186855 B1 NO 963953 A WO 9525703 A1	28-09-1995 26-02-1997 04-12-1997 10-06-1998 08-01-1997 25-05-1998 17-06-1997 15-04-1999 20-09-1996 28-09-1995